Elektrochemische Reduktion aromatischer Di- und Trinitrokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

RUDOLF WEYPRECHT
aus Michelstadt i. O.

Giessen 1902
von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei

Elektrochemische Reduktion aromatischer Di- und Trinitrokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

RUDOLF WEYPRECHT
aus Michelstadt i. O.

Giessen 1902
von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei

Referent: Herr Prof. Dr. K. Elbs.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0060

Einleitung.

Aromatische Nitrokörper lassen sich auf rein chemischem Weg in ziemlich glatter Weise durch Reduktion in die entsprechenden Amine überführen und zwar mit den verschiedensten Mitteln, z. B. mit Schwefelnatrium, Schwefelammonium, Zinkstaub und Salzsäure, Zinnchlorür, Eisenteile und Essigsäure und anderen mehr.

Es gelingt sogar durch geeignete Wahl des Reduktionsmittels und durch bestimmte Bedingungen, unter denen die Reduktion erfolgt, in Polynitrokörpern eine stufenweise Ueberführung der einzelnen Nitrogruppen in Amidogruppen.

Es lag nun der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob auf elektrochemischem Wege sich eine ähnlich gehende Reduktion bewerkstelligen liesse. Der Umstand, dass der die Reduktion bewirkende Wasserstoff sich im Gegensatz zu den Vorgängen bei der rein chemischen Reduktion in viel mehr quantitativ-regulierbarer Weise ausnutzen lässt, — z. B. durch Auswahl der Stromdichte und des Kathodenmaterials — sprach wohl mit für das Gelingen der Absicht.

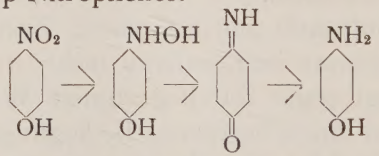
Die elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokörper sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung war schon und ist noch Gegenstand eingehender Untersuchungen, die ergeben haben, dass im Allgemeinen in alkalischer Lösung Azoxy-, Azo-, Hydrazokörper, in saurer Lösung dagegen Amine entstehen.

Das von Haber und Schmidt[1]) für die Reduktion des Nitrobenzols aufgestellte Schema hat auch Gültigkeit für die übrigen aromatischen Mononitrokörper. Wo sich scheinbare Abweichungen von diesem Schema ergeben haben, sind sie auch in genügender Weise erklärt worden.

So liefern z. B. bekanntlich o- und p-Nitrophenol[2]) und o- und p-Nitranilin in alkalischer Lösung o- und p-Aminophenol resp. o- und p-Phenylendiamin, während m-Nitrophenol bezw. -anilin Azokörper bilden.

Die Erklärung für diesen verschiedenen Gang der Reduktion beruht darauf, dass diese o- und p-Derivate Chinonabkömmlinge bilden können, die m-Derivate dagegen nicht.

Z. B. für p-Nitrophenol:



Die aromatischen Polynitrokörper aber sind noch wenig und dann nur in ganz speziellen Fällen elektrochemisch untersucht. Einige von ihnen nebst zwei Mononitrokörpern wurden in vorliegender Arbeit behandelt.

Es waren folgende:

o- und p-Nitrophenol, 1.-3.-4.-Dimitrophenol, Trinitrophenol, m-Dinitrobenzol und 1.-3.-4.-Dinitrotoluol.

Ueber die vier ersten liegen einige Angaben vor bezüglich ihrer Reduktion in mässig saurer Lösung[3]); ausserdem hat sich gezeigt, dass die zwei ersten in alkalischer Lösung zu den entsprechenden Aminen[4]) führen.

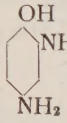
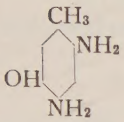
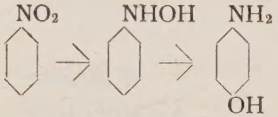
---

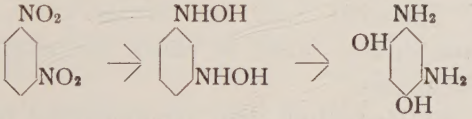
[1]) Z. f. phys. Chem. 32. 271–278.

[2]) Elbs, Z. f. El.-Chem. Sonderabdruck. Löb, Z. f. El.-Chem. II. 533.

[3]) Elbs, J. f. pr. Chem. 43. 39.

[4]) Elbs, Z. f. El.-Chem. Sonderabdruck. Löb, Z. f. El.-Chem. II. 533.

m-Dinitrobenzol und 1.- 3.- 4.-Dinitrotoluol dagegen sind in stark schwefelsaurer Lösung[1]) reduziert worden, wobei 2.- 4.-Diamidophenol  und 1.- 3.- 4.- 6.-Diamidokresol  erhalten wurden, obwohl man analog der Bildung von p-Amidophenol aus Nitrobenzol  hätte erwarten können, dass aus m-Dinitrobenzol das Diamidoresorcin entstände.



Bei meinen Untersuchungen verwendete ich ohne Ausnahme Blei- oder Nickelkathoden; hierbei wurden erstere vor jedem Versuch nach einem von Tafel[2]) beschriebenen Verfahren präpariert, d. h. nach dem Abreiben mit Sand und Wasser zuerst oxydiert, hierauf wieder reduziert, um eine schwammige Oberfläche zu erhalten und diese von fremden Metallbeimengungen zu reinigen.

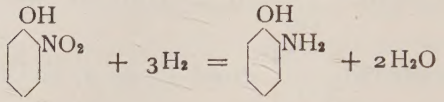
Da bei der Reduktion von Polynitrophenolen Schwierigkeiten zu erwarten waren, so wurde, um erst die allgemeinen Versuchsbedingungen für die Reduktion von Nitrophenolen kennen zu lernen, mit den einfachsten — dem o- und p-Nitrophenol — begonnen.

---

[1]) Gattermann, B. 26. 1847. Noyes und Clement, B. 26. 990.

[2]) B. 33. 2215.

I. Reduktion von o-Nitrophenol [1]).



Versuchsanordnung:

Kathodenflüssigkeit: 15 gr o-Nitrophenol (technisches Produkt)
100 ccm Alkohol
66 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,1)
Wenige Tropfen Bleizuckerlösung.

Kathode: Durchlöcherte Bleiplatte.

Anodenraum: Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,1) — Bleistreifen.

Auf 1 Molekül o-Nitrophenol — 1 Molekül Schwefelsäure.

Eine Thonzelle von der Grösse 5×17 cm, die als Anodenraum diente, stand in einem Becherglas 7×16 cm als Kathodenraum.

Die zur Reduktion zum Aminophenol nötige Stromzufuhr beträgt 17,27 Amp.-Stunden = 1036 Amp.-Minuten.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère Minuten	Bemerkungen
6	0	8		Die horizontalen Striche bedeuten äussere Eingriffe in die Bedingungen.
	10	9,4	87	
	25	10	145	
8	0	11		Temperatur auf Wasserbad 60°.
	15	11	165	
	45	11,4	336	Die gelbe Lösung wird dunkelrot.

[1]) Anmerkung: Wie schon erwähnt, führte die Reduktion von o-Nitrophenol in alkalischer Lösung zum o-Aminophenol. Elbs, Z. f. El.-Chem. Sonderabdruck. Löb, Z. f. El.-Chem. II. 533.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
6	0	8	120	Schwache Wasserstoffentwicklung.
	15	8		
	0	4	120	
	30	4	80	Kräftige Wasserstoffentwicklung.
	50	4		
			1053 AM.-	

Die dunkelbraungrüne Reduktionsflüssigkeit war noch ziemlich stark sauer. Sie wurde von einem geringen Niederschlag abfiltriert und in der Wärme mit fester Soda und gegen Ende der Neutralisation mit etwas essigsaurem Natrium versetzt und stehen lassen, nachdem der Alkohol durch Einengen auf dem Wasserbad zum Teil verjagt war. Es schieden sich flimmernde Krystallblättchen mit Verunreinigungen gemengt ab. Nach dem Absaugen wurde die Mutterlauge mehrere Mal ausgeäthert, der Äther abgedampft und der Rückstand zusammen mit dem zuerst ausgeschiedenen Teil aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So erhielt ich das o-Aminophenol in hübschen, rötlich-weissen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 171°.

Die zuerst mit ausgefallene Verunreinigung ergab nach öfterem Ausziehen mit heissem Wasser auch noch etwas Amin, dessen Gesamtausbeute 60,5 % der Theorie betrug.

Die Verunreinigung in der Menge von 2 gr war in Alkohol etwas, in Säuren ziemlich leicht löslich, konnte aber nur wieder in der amorphen Form abgeschieden werden. Vielleicht hat man es hier mit einem Azin oder

Oxazin zu thun, dessen Bildung gar nicht unmöglich erscheint.

Da die Ausbeute an Amin verhältnismässig gering war, wurde das Ausgangsmaterial vor den nächsten Versuchen aus Alkohol umkrystallisiert.

Eine Wiederholung obigen Versuchs unter fast gleichen Bedingungen, wobei die mittlere Stromdichte 5 Ampères auf 1 qdm betrug, ergab bessere Resultate. Die Rohausbeute an Aminophenol hatte sich auf 90,5 % erhöht, die Reinausbeute betrug jedoch nur 68 % der Theorie, weil beim Umkrystallisieren beträchtliche Verluste eintraten.

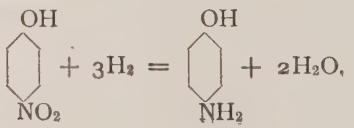
Die Bedingungen wurden nun dahin geändert, dass auf 1 Molekül o-Nitrophenol nur ½ Molekül Schwefelsäure (33 ccm vom spez. Gewicht 1,1) kam. Die Reduktion, bei der auch etwas Bleizuckerlösung verwendet wurde, verlief sehr glatt. Wenn man die Kathodenflüssigkeit heiss einfüllte, war eine weitere äussere Wärmezufuhr nicht nötig, denn die Stromwärme allein verursachte schon schwaches Sieden.

Die Ausbeute an Rohprodukt stieg in diesem Falle auf 94,8 %, an Reinprodukt auf 74 % der Theorie; eine Wiederholung des Versuchs bestätigte das Resultat.

Eine weitere Verringerung der Schwefelsäuremenge schien nicht ratsam, da die Kathodenflüssigkeit nach Beendigung der Reduction nur noch schwach sauer war. Es zeigt sich also, dass o-Nitrophenol mit guter Ausbeute auch in saurer Lösung in Amin überführbar ist.

Wie sich das p-Nitrophenol verhält, soll im Folgenden dargelegt werden.

II. Reduktion von p-Nitrophenol.



Da die Löslichkeit des p-Nitrophenols in Alkohol eine sehr grosse ist, konnte bei den folgenden Versuchen mit geringen Alkoholmengen gearbeitet werden, was vorteilhaft war.

Die Dimensionen von Becherglas und Thonzelle waren dieselben wie bei den Versuchen über o-Nitrophenol.

Versuchsanordnung:

Kathodenflüssigkeit: 15 gr. p-Nitrophenol
60 ccm Alkohol
66 ccm Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,1).

Auf 1 Molekül Nitrokörper — 1 Molekül Schwefelsäure.

Kathode: Bleiplatte.

Anodenraum: Schwefelsäure (spez. G. 1,1) — Bleistreifen.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
8	0	20		Theoretische Stromzufuhr = 17,27 A. St.
	5	25	113	
	10	27,5	131	
	15	28	139	Die Flüssigkeit wird dunkelrot.
	22	27,2	193	
	34	23,5	314	Lebhaftes Sieden.
	38	23	93	
6	0	13		
	5	13	65	Kräftige Wasserstoffentwicklung.
			1048	

Während des Versuchs musste etwas von aussen gekühlt werden, um ein allzustarkes Verdampfen des

Alkohols zu vermeiden. Die dunkelviolette Reduktionsflüssigkeit wurde mit Soda und Natriumacetat neutralisiert, worauf sich p-Aminophenol[1]) in bräunlich gefärbten Blättchen abschied. Die Rohausbeute betrug 86,5% der Theorie. Aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle und weniger Tropfen Essigsäure — um eine Oxydation der wässrigen Lösung zu vermeiden — umkrystallisiert, zeigen die schwach gefärbten Krystalle den dem p-Aminophenol entsprechenden Schmelzpunkt 183—184°. Die hohe Stromdichte, die bei diesem Versuch bis 14 Ampères auf 1 qdm. betrug, war insofern von Vorteil, als die Reduktion nur kurze Zeit beanspruchte und die eventuelle Bildung von Kondensationsprodukten noch mehr vermieden war.

Zum Vergleich mit der Reduktion bei o-Nitrophenol wurde auch ein Versuch mit der dort angewandten Stromdichte — 6—7 Amp. auf 1 qdm. — angestellt, der jedoch ein von dem ersten kaum abweichendes Resultat ergab.

Da eine Verringerung der Schwefelsäure bei o-Nitrophenol eine bessere Ausbeute zur Folge hatte, wurden auch bei p-Nitrophenol Versuche gemacht, bei denen auf 1 Molekül Nitrokörper nur ½ Molekül Schwefelsäure kam. Allein unter diesen Bedingungen ging die Ausbeute an p-Aminophenol auf 80,5% der Theorie zurück.

Es lassen also offenbar die Versuche erkennen, dass die Reduktionsfähigkeit des o-Nitrophenols grösser ist wie die des p-Nitrophenols, was mit schon früher gemachten Beobachtungen[2]) übereinstimmt. Die Ausbeute an Amin ist jedoch für beide Körper eine gute zu nennen und jedenfalls eine bessere wie bei den Reduktionsversuchen in alkalischer Lösung.

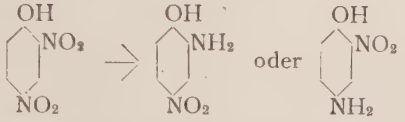
---

[1]) Über die Darstellung von p-Aminophenol aus Nitrobenzol siehe B. 26. 1847.

[2]) J. fr. pr. Chem. 43. 39.

III. Reduktion von 2.- 4.-Dinitrophenol.

Im Folgenden sollte versucht werden, vom Dinitrophenol aus in saurer Lösung zu Amidonitrophenol zu gelangen.



Zur Verwendung kam ein von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, geliefertes Produkt.

Versuchsanordnung:

Kathodenraum: 15 gr Dinitrophenol
160 ccm Alkohol
50 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,1)

Auf 1 Molekül Dinitrophenol — 1 Molekül Schwefelsäure.

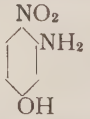
Kathode: Bleiplatte.

Anodenraum: Schwefelsäure (spez. Gew. 1,1) — Bleistreifen.

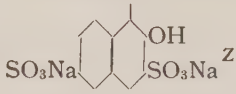
Die zur Bildung des Amidonitrophenols nötige Strommenge beträgt 13,06 Ampére-Stunden.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
8	0	16	85	Die Kathodenlösung wird heiss eingefüllt.
	5	18	90	
	10	18		Sie wird allmählich dunkelrot und nach 10 Minuten entweicht Wasserstoff.
	0	15	450	
	30	15		
6	0	12	55	Nach 25 Minuten hat sich auf der Kathode ein dunkler Ueberzug gebildet.
	5	10	109	
	16	9,8	789 A.-M.	

Zu Ende der Elektrolyse hatte sich auf der Kathode und am Boden des Becherglases ein dunkler Niederschlag gebildet. Von diesem wurde abfiltriert, der Alkohol aus dem Filtrat rasch abgedampft und darauf die klare Lösung mit Soda nahezu neutralisiert. Da nur wenig dunkles, amorphes Produkt herauskam, wurde mit Eisessig angesäuert und die Lösung etwa zur Hälfte über freier Flamme eingedampft, worauf wieder eine amorphe, aber mit Krystallen vermischte Masse ausfiel. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat schwach alkalisch gemacht und auszuäthern versucht. Dies gelang nur schwer, doch blieben nach dem Verdunsten des Aethers gelbe Krystallnadeln in geringer Menge zurück, die einen Schmelzpunkt gegen 90° zeigten. Dies stimmt mit den Angaben über Amido-



nitrophenol[1]) überein, das mit Krystallwasser krystallisiert und zwischen 80—90° schmilzt, aber über konzentrierter Schwefelsäure das Wasser verliert und dann bei 142—143° schmilzt. Ich liess deshalb die Krystalle etwa 12 Stunden über Schwefelsäure stehen, worauf der Schmelzpunkt 142°, also das o-Amido-p-Nitrophenol ergab. Die Krystalle sind in Säuren löslich; die Lösung ist diazotierbar und kuppelt dann mit R-Salz



zu einem dunkelrotbraunen Azofarbstoff.

Der nach dem Konzentrieren über freier Flamme erhaltene Rückstand wurde mit heissem Wasser behandelt und lieferte hellgelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 112—114°, also unverändertes Dinitrophenol.

Der in Wasser unlösliche Teil ist zwar in Säuren

[1]) Beilst II. 731.

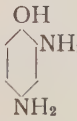
grösstenteils löslich, lässt sich aber nur in der amorphen Form wiedererhalten. Genau so verhält sich der auf der Kathode und an den Wandungen des Becherglases abgesetzte Niederschlag.

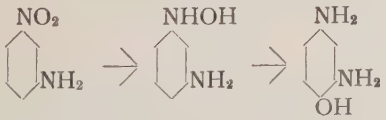
Eine Wiederholung des Versuchs unter den gleichen Bedingungen, auch ein weiterer, bei dem auf 1 Molekül Dinitrophenol -- 1½ Moleküle Schwefelsäure (75 ccm vom spez. Gew. 1,1) genommen wurden, hatten den gleichen Erfolg. Bei dem letzteren Versuch wurde nach dem Abfiltrieren der Reduktionsflüssigkeit durch Abdampfen des Alkohols und Erkaltenlassen der Lösung ein Teil des Ausgangsproduktes unverändert zurückerhalten.

Der Versuch, in der Hauptsache zum o-Amido-p-Nitrophenol zu gelangen, war also misslungen. Es scheint der Strom nämlich nicht eine, sondern gleichzeitig sämtliche Nitrogruppen anzugreifen; hieraus erklärt sich auch, warum ein Teil des Dinitrophenols wiedererhalten wurde.

Aus diesem Grunde gab ich die Versuche in schwefelsaurer Lösung auf und stellte, um vielleicht eine fassbare Ausbeute an Diaminophenol[1]) zu bekommen, weitere Untersuchungen mit Hülfe des von Böhringer & Söhne

---

[1]) Anmerkung: Diaminophenol  wurde von Gattermann (B. 26. 1849) durch Reduktion von m-Dinitrobenzol und von m-Nitranilin in stark schwefelsaurer Lösung erhalten. Ein Hinweis findet sich schon in der Einleitung zu dieser Arbeit.



(Waldhof bei Mannheim) angegebenen Verfahrens [1]) zur Reduktion von Nitrokörpern an.

Die Bedingungen mögen für einen Versuch im Folgenden angegeben werden.

Kathoden- und Anodenraum waren wieder durch eine Thonzelle 5×17 cm getrennt, die in einem Filtrierstutzen 7×17 cm stand; dieser diente als Kathodenraum.

Kathodenraum: 10 gr Dinitrophenol
150 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,024)
100 ccm Alkohol
1 gr krystallisiertes Zinnchlorür

Kathode: Nickeldrahtnetz. O = 2 qdm

Anodenraum: Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,062) — Bleistreifen.

Die heisse alkoholische Lösung des Dinitrophenols wurde im Augenblick des Stromschlusses rasch zu der übrigen Kathodenflüssigkeit zugegeben. Es schied sich zwar ein Teil des Ausgangsproduktes in fein verteiltem Zustand wieder ab, aber mit fortschreitender Reduktion des noch gelösten Teils verschwand er wieder, bis gegen Ende der Reduktion — begünstigt durch ständiges Rühren mit der Thonzelle — alles in Lösung gegangen war.

Die zur Reduktion zum Diaminophenol erforderliche Stromzufuhr beträgt 17,4 Ampèrestunden (A.-St.).

---

[1]) D. R. P. Nr. 116942 u. 117007. Chilsotti, Z. f. El.-Chem. 1900/01. S. 570 u. 768.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
10	0	8		Die Flüssigkeit wird
			57	schwach rot.
	5	15		
			150	Temperatur 50—60°.
	15	15		
				Flüssigkeit dunkelrot.
8	0	10		
			120	
	10	14		
			145	
	20	15		
			450	
	50	15		
4	0	4		
			80	
	20	4		Kräftig Wasserstoff.
			90	
	50	2		
			1092	

Es wurde etwas mehr wie die theoretische Strommenge eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad wurde die klare rotviolette Kathodenflüssigkeit mit einem Überschuss von konzentrierter Salzsäure versetzt und über Nacht stehen lassen, worauf kleine Krystallnadeln von grünlich-braunem Aussehen herauskamen. Abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure, Alkohol und Petroläther nacheinander ausgewaschen nahmen sie eine etwas hellere Farbe an. Sie erwiesen sich als ein salzsaures Salz. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug, auf das salzsaure Diaminophenol berechnet, 66,4 % der Theorie. Zur Reinigung löste ich die Krystalle in wenig Wasser, filtrierte und fällte das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure.

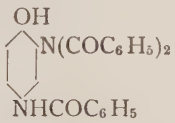
Zum Nachweis des Diaminophenols versuchte ich ein Benzoylprodukt desselben darzustellen. Eine kleine Probe

der Krystalle wurde in Wasser gelöst, schwach alkalisch gemacht und tropfenweise mit Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt[1]).

Bei kräftigem Durchschütteln schied sich ein braunes, körniges Produkt aus, das abgesaugt und mit heisser Sodalösung — um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen — und schliesslich mit Wasser nachgewaschen wurde. Behandelte man dieses mit heissem Alkohol, so blieb der grösste Teil ungelöst; sein Schmelzpunkt lag bei 231—232°.

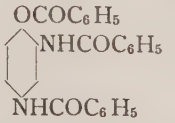
Dies stimmt mit den Angaben von Post[2]) überein, wonach hier das Tribenzoylprodukt des 2-4-Diaminophenols vorliegt.

Post giebt diesem Körper folgende Struktur:



Er begründet jedoch nicht die Annahme, dass in eine der zwei Amidogruppen zwei Benzoylgruppen eingetreten seien. Ich fand nun, dass dieses Tribenzoylprodukt in Natronlauge unlöslich ist, was darauf schliessen lässt, dass die Hydroxylgruppe doch benzoyliert und in jede der beiden Amingruppen nur eine Benzoylgruppe eingetreten ist.

Hiernach wäre folgende Struktur die richtige:



Die Angabe von Post bedarf also in dieser Richtung einer Veränderung.

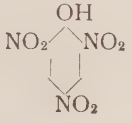
---

[1]) Schotten-Baumannsche Reaktion.
[2]) A. 205. 67.

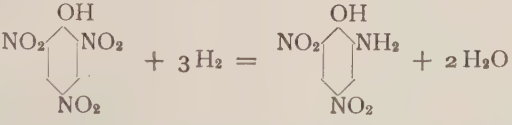
Bei zwei weiteren Versuchen unter ähnlichen Bedingungen betrug die Ausbeute an salzsaurem Salz 67,4 % der Theorie. Durch Eindampfen der Krystallmutterlauge kam in der Hauptsache eine dunkle, schmierige Masse mit nur noch sehr wenigen Krystallen heraus.

Es lässt sich also das Diaminophenol nach dem Böhringerschen Verfahren in leidlicher Ausbeute gewinnen; die Absicht, in schwefelsaurer Lösung unter Anwendung von Bleikathoden zum Amidonitrophenol zu gelangen, konnte jedoch nicht erreicht werden.

IV. Reduktion von Pikrinsäure.



Bei allen auf die Pikrinsäure bezüglichen Versuchen wurde die zur Bildung der Pikraminsäure nötige theoretische Strommenge eingeleitet.



Die Versuche wurden zunächst in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Kathoden- und Anodenraum waren getrennt; als Diaphragma diente eine poröse Thonzelle von der Grösse 6×19 cm. Diese stand in einem Becherglas 8×18 cm, das Ganze auf warmem Wasserbad.

Versuchsanordnung:

Kathodenraum: 10 gr Pikrinsäure
100 ccm Alkohol
157 ccm Schwefelsäuse (spez. Gew. 1,034)

Kathode: durchlöcherte Bleiplatte. O = 2 qdm.

Anodenraum: 1prozentige Schwefelsäure — Bleistreifen.
Auf 1 Molekül Pikrinsäure — 2 Moleküle Schwefelsäure.
Theoretisch nötige Stromzufuhr: 6,9 Ampèrestunden.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
4	0	1,0		Auftreten von rotbraunen Schlieren.
	15	1,5	19	
	30	1,8	25	Temperatur 65—70°.
	45	2,0	28	Nach 40 Minuten ist die Kathode dunkel beschlagen.
6	0	2,0		
	15	2,0	30	
	75	2,8	144	
	135	3,0	174	Etwas Wasserstoffentwicklung.
			420	

Die rotbraune Reduktionsflüssigkeit wurde von dem auf der Wand des Becherglases und der Kathode abgeschiedenen dunklen Produkt abfiltriert, das Filtrat heiss mit Pottasche neutralisiert, — um eventuell unveränderte Pikrinsäure als schwerlösliches Kaliumpikrat zu fällen — und stehen lassen. Ueber Nacht schieden sich Krystalle in verunreinigtem Zustand ab; aus Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure umkrystallisiert resultierten gelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 122°, also den der Pikrinsäure, zeigten. Die Mutterlauge wurde dann mit Eisessig angesäuert und über freier Flamme etwa zur Hälfte eingedampft. Nach mehrstündigem Stehen waren wenige rote Nadeln ausgefallen, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 168° als Pikraminsäure erwiesen.

Der zuerst nach der Elektrolyse abfiltrierte Rückstand

wurde mit Sodalösung ausgezogen und die klare Lösung mit Essigsäure neutralisiert, worauf sich wieder amorphe, dunkle Massen abschieden. Sie sind zwar in Alkohol ziemlich löslich, lassen sich aber nur in der alten Form als schmierige, nicht weiter zu verarbeitende Substanzen wiedererhalten.

Zwei weitere Versuche in derselben Richtung, bei denen jedoch mit den doppelten Substanzmengen, aber unter sonst gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, ergaben dasselbe Resultat wie der erste Versuch. Ein Teil der Pikrinsäure (55 %) blieb unverändert, etwa 5 % waren in Pikraminsäure, der Rest aber in die schon oben erwähnte amorphe Masse übergegangen. Es wurde nun versucht, durch Veränderung der Schwefelsäurekonzentration und -menge günstigere Resultate zu erzielen. Bei Anwendung einer Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,3 im Kathodenraum, wobei auf 1 Molekül Pikrinsäure 2 Moleküle Schwefelsäure (33 ccm) kamen, konnte zwar mit einer etwas höheren Stromdichte (2,5 A. auf 1 qdm) gearbeitet werden, — bei den vorhergehenden Versuchen hatte eine solche von 1,6 A. schon Wasserstoffentwicklung verursacht — aber die Erscheinungen waren doch insofern dieselben, als sich die Kathode im Verlauf der Elektrolyse schwarz beschlägt, und dies eine allmähliche Wasserstoffentwicklung veranlasst, die schliesslich sehr stark wird. Wurde die Schwefelsäuremenge auf vier Moleküle erhöht, — zur Anwendung kamen 20 gr Pikrinsäure in 200 ccm Alkohol — so begann bei einer Stromdichte von 3 A. etwa nach 7 A.-St. die Wasserstoffentwicklung, aus denselben Gründen wie oben, und die Hauptmenge der Pikrinsäure kam nach dem Neutralisieren mit Pottasche unverändert heraus.

Obgleich zu erwarten war, dass bessere Ergebnisse bei der Reduktion in alkalischer Lösung wegen der Unbeständigkeit der Aminophenole nicht eintreten würden, machte ich doch einige Versuche in dieser Richtung.

Im Folgendem seien die Bedingungen hierbei etwas näher angegeben.

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus 20 gr Pikrinsäure gelöst in 150 ccm Alkohol; als Leitsalz dienten 5 gr Natriumacetat in 50 ccm Wasser.

Die Kathode selbst war ein Nickeldrahtnetz von 2 qdm einseitiger Oberfläche. Als Anode stand ein Bleistreifen in einer kalt gesättigten Sodalösung. Wurden die Flüssigkeiten heiss eingefüllt und auf höherer Temperatur gehalten, so konnte anfänglich mit Stromdichten von 4—5 A. auf 1 qdm gearbeitet werden. Bald jedoch hatte sich die Kathode wieder mit einem dunklen Überzug bedeckt, der eine Wasserstoffentwicklung und ein Zurückgehen der Stromstärke verursachte. Bei Austausch der Nickelkathode gegen eine solche von Blei fand dieser Vorgang noch rascher statt. Durch mehrfaches derartiges Umwechseln konnte zwar der Versuch zu Ende geführt werden, aber es blieb immer wieder die Hauptmenge der Pikrinsäure unverändert.

Alle diese Versuche bestätigen schon früher Gefundenes[1]), dass nämlich die Reduktion sich nur an einem kleinen Teil der Pikrinsäure zu Pikraminsäure vollzieht, der Strom aber letztere leichter weiter reduziert als neue Pikrinsäure zu Pikraminsäure. Es entstehen infolgedessen entweder wohl Polyaminophole, die sich leicht in irgend welcher Art verändern können, oder auch Hydroxylaminabkömmlinge. Als solche sind vielleicht die auf der Kathode sich abscheidenden dunklen Massen anzusehen.

Es lag nun der Gedanke nah, mit Hülfe eines Zusatzmittels, das rein chemisch wirkt, sich aber immer wieder elektrolytisch regeneriert, die Reduktion zu versuchen.

Schweflige Säure, die in Betracht käme, oxydiert sich zu Schwefelsäure, diese reduziert sich aber zu Schwefel.

---

[1]) J. fr. pr. Chem. 43. 39.

Dagegen scheinen Natriumhydrosulfid und Schwefelnatrium geeignet, da sie sich immer regenerieren.

Es wurde deswegen zunächst versucht, Pikrinsäure rein chemisch mit diesen beiden Mitteln zu reduzieren, um erst einen Aufschluss darüber zu bekommen, in welcher Richtung hierbei die Reduktion verläuft.

Zur Darstellung von Natriumhydrosulfid und Schwefelnatrium Folgendes:

In eine gewisse Menge Natronlauge von bekanntem spezifischen Gewicht wurde solange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die dem Natriumhydrosulfid entsprechende Gewichtszunahme erreicht war, darauf die eine Hälfte der Lösung mit dem gleichen Volumen Natronlauge von demselben spezifischen Gewicht wie die vorher angewandte versetzt und so auch eine Lösung von Schwefelnatrium erhalten.

Wenn nun eine bestimmte Menge Pikrinsäure, in Sodalösung gelöst, der Einwirkung der berechneten Menge Natriumhydrosulfid bez. -sulfid Lösung einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur überlassen wurde, zeigte sich an der rascher auftretenden Rotfärbung, dass die reduzierende Wirkung des Natriumhydrosulfids eine stärkere war wie die des Schwefelnatriums. Trotzdem konnte im ersten Fall nur eine geringe Menge Pikraminsäure erhalten werden, im zweiten Fall gar keine. Auf Zusatz von Eisessig fiel in beiden Proben wenig Pikrinsäure unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung aus. Wurden die Filtrale über freier Flamme konzentriert, so schied sich nur wieder ein amorphes, dunkles, fast schmieriges Produkt ab, das dem schon mehrfach erwähnten im Aussehen und sonstigen Verhalten vollkommen glich.

Wurden die Versuche bei höherer Temperatur auf heissem Wasserbad wiederholt, so waren die Resultate dieselben mit dem einzigen Unterschied, dass die Dunkel-

rotfärbung in beiden Proben, namentlich in der Natriumhydrosulfid-Lösung, noch rascher eintrat. Ein weiterer Versuch mit Schwefelnatriumlösung unter Zusatz von Natronlauge hatte sowohl bei höherer als auch niederer Temperatur dieselben Ergebnisse wie vorher.

Es ist also auch bei diesen Vorversuchen die Reduktion schon weiter wie zum Monamin gegangen, weswegen elektrolytisch unter Zusatz von Schwefelnatrium überhaupt keine Untersuchungen angestellt wurden.

Bei einer Reihe von weiteren Versuchen sollte einerseits die Abscheidung auf der Kathode durch geeignete Mittel verhindert, andererseits die Kathodenflüssigkeit in steter Bewegung gehalten werden, um möglichst alle vorhandene Pikrinsäure der reduzierenden Wirkung an der Kathode zu unterwerfen. Zu diesem Zweck wurde eine gewisse Menge Pikrinsäure in der entsprechenden Menge Sodalösung gelöst und in einer Thonzelle als Kathodenraum an einer Bleikathode reduziert, indem gleichzeitig ein langsamer Kohlensäurestrom in die Reduktionsflüssigkeit eingeleitet wurde. (Temperatur 80—90°.) Infolgedessen blieb die Kathode bis zu Ende des Versuchs ziemlich blank; die Flüssigkeit roch aber stark nach Ammoniak und gab beim Ansäuern mit Eisessig einen häutigen, braunschwarzen Niederschlag, dem Krystalle beigemengt waren. Ein alkoholischer Auszug hiervon lieferte gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 122°, also Pikrinsäure.

Die Reduktion war auch diesmal nicht in der erwünschten Weise gegangen.

Weitere Versuche unter Zusatz von Essigsäureäthylester zur Kathodenflüssigkeit, wobei die Pikrinsäurelösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat versehen war, hatten dasselbe Ergebnis. Auch die Erzeugung von Bleischwamm auf der Kathode durch Zusatz von Bleizuckerlösung zur wässrigalkoholischen Kathodenflüssigkeit, welcher eine raschere Reduktion bewirken sollte, konnte die Ab-

scheidung auf der Kathode nicht verhindern, ja es ging sogar die Stromstärke schliesslich auf ein Minimum zurück.

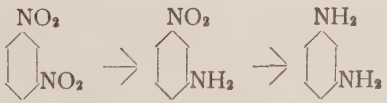
Um die in alkalischer Lösung eventuell ausfallenden basischen Bleisalze in Lösung zu halten, wurde schliesslich noch ein Versuch in stark essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat und Bleizucker gemacht; als Anodenflüssigkeit diente eine Lösung von essigsaurem Natrium.

Allein das Endresultat konnte durch diese Bedingungen nicht geändert werden.[1])

Es hat sich also im Ganzen gezeigt, dass die Absicht, Amidonitrophenol zu erhalten, auf diesem Wege nicht erreicht werden kann, da die Reduktion der Pikrinsäure zu Pikraminsäure nicht einheitlich geht. Es wird nämlich nur immer ein Teil der ersteren zu Pikraminsäure und diese sofort weiter reduziert, während der Rest der Pikrinsäure unverändert bleibt.

Die Versuche über Pikrinsäure wurden hiermit beendet.

V. Reduktion von m-Dinitrobenzol.



Ueber die elektrochemische Reduktion von m-Dinitrobenzol in saurer Lösung liegen Versuche von Gattermann[2]) und ein Patent von Böhringer u. Söhne[3]) vor.

Bei den zunächst folgenden Versuchen war beabsichtigt, zum m-Nitranilin zu gelangen.

Zwecks Reinigung wurde das käufliche m-Dinitrobenzol aus Alkohol umkrystallisiert.

---

[1]) Wie inzwischen andere Untersuchungen ergeben haben, gelingt dies auch nicht mit Hülfe von Ameisensäure anstatt Essigsäure.

[2]) B. 26. 1848. [3]) D. R. P. 116 942 u. 117 007.

Versuchsanordnung:

Kathodenraum: 10 gr. m-Dinitrobenzol
120 ccm Alkohol
37 ccm Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,1)

Kathode: Bleiplatte.

Auf 1 Molekül $C_6H_4(NO_2)_2$ — 1 Molekül H_2SO_4.

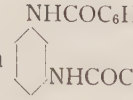
Anodenraum: Schwefelsäure (spez. Gew. 1,1) — Bleistreifen.

Theoretisch nötige Stromzufuhr: 9,57 A.-St.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Stunden	Bemerkungen.
8	0	15		Die Flüssigkeit ist dunkelrot.
	10	15	150	
	30	15	300	
	39	15	135	Siedet lebhaft.
			585	

Die dunkelrote Kathodenlösung wurde von Alkohol durch Abdestillieren desselben befreit, in wenig kaltes Wasser gegossen, worauf sich Krystallmassen verunreinigt abschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 90°, also den des Dinitrobenzols, zeigten. Eine verdünnte Probe des Filtrats ergab beim Diazotieren scharf die Reaktion auf Bismarckbraun.

Hierauf wurde das ganze Filtrat schwach alkalisch gemacht, wobei die violettrote Farbe in eine gelbbraune umschlug, von einem dabei ausgefallenen amorphen Niederschlag abfiltriert und die klare Lösung nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliert. Es fiel ein braunrotes, körniges Produkt, das abgesaugt und mit Alkali und Wasser ausgewaschen wurde; in trocknem Zustand besitzt es eine braune Farbe. Aus Eisessig, worin es ziemlich leicht löslich ist, erhält man schwach gefärbte Kryställchen, die einen Schmelzpunkt von 237°, und nach nochmaligem

Umkrystallisieren einen solchen von 239° zeigen. Es lag also das Dibenzoylphenylendiamin  vor.

Die Reduktion ist also in diesem Fall zum Diamin und nicht zum Monamin gegangen.

Da Phenylendiamin zu schwer als solches quantitativ zu fassen ist, wurde bei zwei weiteren Versuchen die Ausbeute durch Benzoylieren bestimmt. Es ergaben sich 47,3% der Theorie. Die zur Anwendung gelangte Menge Nitrokörper betrug 10 gr; da aber nur die zur Bildung des Monamins nötige Strommenge eingeleitet wurde, konnte auch nur die Hälfte des Dinitrokörpers zu Diamin reduziert werden. Also auf 5 gr Dinitrobenzol berechnet, betrug die Ausbeute an Benzoylprodukt 94,6% der Theorie.

Die Menge des unveränderten Dinitrobenzols belief sich auf 4 gr, ausserdem wurde in allen Fällen beim Alkalischmachen der Reduktionsflüssigkeit ein körniges, schwarzes Produkt in der Menge von 1 gr erhalten. Letzteres ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer, in Säuren mit Rotfärbung löslich. Aus allen Lösungsmitteln kommt es in flockiger Form wieder heraus. Wahrscheinlich hat man es mit einem Hydroxylaminabkömmling zu thun.

Bei weiteren Versuchen wurde die zur Bildung des Phenylendiamins nötige Strommenge eingeleitet, wobei auf 1 Molekül Dinitrobenzol $1^1/_2$ Moleküle Schwefelsäure verwendet wurden.

Die Reduktion ging auch in diesen Fällen bei Stromdichten bis 12 A. auf 1 qdm in glatter Weise.

Die Kathode hatte sich gewöhnlich mit einem dünnen, bläulichen, in Alkalien löslichen Ueberzug bedeckt, der jedoch kaum Stromverluste verursachte. Die Behandlung der Reduktionsflüssigkeit war dieselbe wie bei den schon beschriebenen Versuchen. Die Ausbeute an Benzoyl-

produkt belief sich auf 89% der Theorie, ist also eine leidlich gute zu nennen. Auch wurde bei Reduktion von 10 gr Dinitrobenzol etwa 1 gr des schon näher beschriebenen amorphen Produktes erhalten.

Um nun zu sehen, inwiefern die Angaben über die Reduktion von Dinitrobenzol nach dem Böhringer'schen Verfahren richtig waren, wurden auch Versuche in dieser Richtung gemacht.

Im Folgenden sind die Ausführungen und Ergebnisse, die mit diesem Verfahren erzielt wurden, etwas näher angegeben.

Versuchsanordnung:

Kathodenflüssigkeit: 10 gr m-Dinitrobenzol
60 ccm Alkohol
150 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,024)
1/2 gr krystallisiertes Zinnchlorür.

Kathode: Nickeldrahtnetz.

Anodenraum: Schwefelsäure (spez.Gew. 1,062) — Bleistreifen.

Zur Reduktion nötige Stromzufuhr: 1148 A.-M.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
10	0	10		Ständig umrühren.
	5	15	62	Flüssigkeit wird rot.
	15	22	185	
	40	23	562	
	50	21	220	
8	0	12		
	12	12	144	Alles gelöst.
			1173	

Gegen Ende der Reduktion musste die Stromstärke verringert werden, um Wasserstoffentwicklung zu vermeiden; auch wurde etwas mehr wie die theoretische Strommenge eingeleitet.

Nach Abdampfen des Alkohols, Alkalischmachen und Filtrieren wurde benzoyliert und eine Ausbeute von 83% Rohprodukt erhalten. Ein Kontrollversuch bestätigte das Resultat.

Es zeigte sich also, dass die Reduktion auf diesem Wege thatsächlich in ziemlich glatter Weise zum Diamin führt.

Um vielleicht einigen Aufschluss über die Reduktionswirkung in alkalischer Lösung zu bekommen, wurden einige diesbezügliche Versuche gemacht. Die alkoholische Kathodenflüssigkeit erhielt essigsaures Natrium in wässriger Lösung als Leitsalz, die Anodenflüssigkeit bildete kaltgesättigte Sodalösung.

Bald nach Stromschluss färbte sich der heisse Elektrolyt blauviolett, und schon nach $^1/_2$ A.-St. bei einer Stomdichte von 6 A. begann, sowohl bei Anwendung eines Nickeldrahtnetzes als auch einer Bleiplatte als Kathoden, eine ziemlich lebhafte Wasserstoffentwicklung, die durch einen auf der Kathode gebildeten Beschlag verursacht wurde. Derselbe ist von dunkler Farbe und löst sich nicht in Säuren, Alkalien oder in den üblichen Lösungsmitteln. Selbst bei ganz geringen Stromdichten konnte die Wasserstoffentwicklung nicht vermieden werden. Die Versuche wurden deswegen in dieser Richtung abgebrochen.

Da man vielleicht erwarten konnte, dass die Anwendung einer anderen Säure das gewünschte Resultat herbeiführte, nahm ich weitere Untersuchungen in oxalsaurer Lösung vor. Im günstigsten Falle wäre vielleicht die Bildung eines oxalsauren Salzes des m-Nitranilins möglich gewesen.

Die Bedingungen, unter denen die Reduktionen ausgeführt wurden, seien nur für einen Versuch angegeben, da sie bei den anderen im Wesentlichen dieselben blieben.

Kathodenflüssigkeit: 10 gr m-Dinitrobenzol,
140 ccm Alkohol,
30 gr krystallisierte Oxalsäure,
25 ccm Wasser.

Kathode: Bleiplatte.

Auf 1 Molekül Dinitrobenzol — 4 Moleküle Oxalsäure.

Anodenflüssigkeit: Oxalsäurelösung.

Anode: Bleistreifen.

Theoretisch nötige Strommenge; 9,57 A.-St.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten	Bemerkungen
8	0	8	60	Die Flüssigkeit wird dunkel.
	7	9		
10	0	13	140	
	10	15	150	Lebhaftes Sieden. — $K_D = 7$ A.
	20	15	225	
	35	15	575	

Zu Ende der Reduktion trägt die Kathode einen bläulichen Beschlag, der mit Alkali entfernbar ist.

Aus der Kathodenflüssigkeit wurde der Alkohol abgedampft, die Lösung mit Wasser verdünnt, worauf ein dunkles, flockiges Produkt ausfiel, das in seinem Verhalten dem glich, welches schon mehrfach gefunden und als ein eventueller Hydroxylaminabkömmling angesprochen wurde. Von diesem wurde abgesaugt, das Filtrat mit Kalkmilch alkalisch gemacht und dann während etwa einer Stunde ein mässiger Strom von Kohlensäure und Wasserdampf

durchgeleitet, um allen Kalk zu füllen. Nach dem Abfiltrieren wurde wieder alkalisch gemacht und die Lösung benzoyliert. Es fielen zwei Produkte aus. Nach dem Trocknen wurden sie nacheinander mit Petroläther, Benzol und schliesslich Aceton behandelt; in letzterem ist ihre Löslichkeit am grössten. In Petroläther hatte sich kaum etwas, in Benzol nur wenig gelöst; nach dem Verdunsten des Benzols blieb in beiden Fällen ein braunroter, harziger Rückstand. Dagegen schieden die Acetonlösungen Kryställchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 232° schmolzen, sich also Beide identisch erwiesen.

Wurde der Kalkniederschlag am Rückflusskühler mit Alkohol behandelt und das Filtrat eingedampft, so blieb ein gelbliches, krystallines Produkt zurück, das sich als Dinitrobenzol erwies.

Bei einem weiteren Versuch wurde nach dem Benzoylieren auch ein scheinbar nicht einheitliches Produkt erhalten, das aber, wiederum mit obigen drei Lösungsmitteln behandelt, aus Aceton gelbliche Kryställchen lieferte, die auch bei 232° schmolzen.

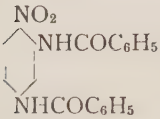
Es lag nun die Vermutung nahe, dass es sich hier doch um das Dibenzoylphenylendiamin handelt, dessen Schmelzpunkt bei 239—240° liegt. Die Verbrennung bestätigte dies auch.

Angewandte Substanzmengen: 0,1716 gr.

Gef. CO_2: 0,4795 gr	C Theorie: 75,95 %
Gef. H_2O: 0,0842 gr	gefunden: 76,21 %
	H Theorie: 5,07 %
	gefunden: 5,50 %.

Es könnte also hiernach das Benzoylprodukt noch etwas verunreinigt gewesen sein. Um deshalb einen weiteren Beleg für die Richtigkeit des Gefundenen zu haben, versuchte ich, diesen Körper zu nitrieren, um zu einem

von Ruhemann[1]) beschriebenen Nitroderivat zu gelangen. Er erhielt das 1.2.4.-Nitrodibenzoylphenylendiamin



durch Eintragen einer kalten, eisessigsauren Lösung von Dibenzoylphenylendiamin in rauchende Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser, aus Eisessig in gelben zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 222°.

Es wurde deshalb zuerst eine Probe des schon bei vorhergehenden Versuchen gefundenen Dibenzoylphenylendiamins nach dieser Methode behandelt und gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 222—223° erhalten. Ich löste nun das zu untersuchende Benzoylprodukt in Eisessig, trug die Lösung in rauchende Salpetersäure ein und versetzte dann mit Wasser, worauf ein gelbroter Körper ausfiel, der aus Eisessig rötliche, in trocknem Zustand rein gelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 222—223° ergab. Es hatte also auch hier das Benzoylprodukt von m-Phenylendiamin vorgelegen.

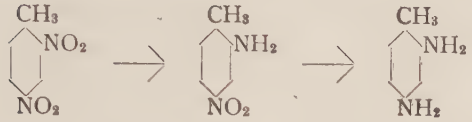
Die Reduktion in oxalsaurer Lösung führt hiernach ebenfalls wie die in schwefelsaurer mit Bleikathoden nicht zum m-Nitranilin; vielleicht gelingt dies späteren Untersuchungen durch Anwendung von Ameisensäure, wobei die Bildung eines schwer löslichen Formylproduktes möglich wäre.

Der letzte Polynitrokörper, den ich untersuchte, war das 1.3.4.-Dinitrotoluol. Nach den gemachten Erfahrungen war kaum zu erwarten, dass das o-Amido-p-Nitrotoluol erreicht würde. Die Versuche haben es im Folgenden bestätigt, aber doch ein besonderes Ergebnis gezeitigt.

---

[1]) B. 14. 2653.

VI. Reduktion von 1-3-4-Dinitrotoluol [1]).



Die ersten Versuche machte ich nach dem Böhringerschen Verfahren. Die Bedingungen waren durchschnittlich folgende:

Kathodenraum: 10 gr Dinitrotoluol,
50 ccm Alkohol,
150 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,024),
1/2 gr. krystallisiertes Zinnchlorür.
Kathode: Nickeldrahlnetz. o = 1,5 qdm.
Anodenraum: Schwefelsäure (spes. Gew. 1,062) — Bleistreifen.

Theoretische Stromzufuhr zum Diamin: 17,6 A.-St.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten	Bemerkungen
10	0	9		
	15	14	172	Ständig umrühren.
	30	14	210	T = 65°.
	0	11		Flüssigkeit violett.
	30	11	660	Kräftige Wasserstoffentwicklung.
	60	11		
6	0	5		
	0	5	50	
			1092	

[1]) Über die Reduktion in stark schwefelsaurer Lösung siehe B. 26. 1848.

Trotzdem gut mit der Thonzelle umgerührt und mehr wie die theoretisch nötige Strommenge eingeleitet wurde, wollte sich ein letzter Rest nicht lösen. Er zeigte auch nicht den Schmelzpunkt des Dinitrotoluols (70°), schien also eine Verunreinigung zu sein, was mich veranlasste, für die folgenden Versuche das Ausgangsprodukt umzukrystallisieren..

Eine verdünnte Probe der klaren Reduktionsflüssigkeit wurde diazotiert, wobei eine intensiv rotbraune Färbung (Bismarckbraun R) auftrat, die auf Diamin schliessen lässt.

Aus der einen Hälfte der Kathodenflüssigkeit wurde nun der Alkohol abgedampft, etwas Äther zugesetzt, um die beim Alkalischmachen eventuell ausfallende Base in Lösung zu halten, alkalisch gemacht und benzoyliert. Es fiel ein braunes Produkt, das mit heissem Wasser zum Lösen von mitgefällter Base ausgezogen wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt ich schwach gefärbte Kryställchen vom Schmelzpunkt 223 bis 224°, die also mit Dibenzoyltoluylendiamin [1]) identisch waren.

Ein weiterer Teil der sauren Reduktionsflüssigkeit wurde schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung ergab derbe, dunkle, etwas schmierige Krystalle, die um 100° schmolzen und also Toluylendiamin waren.

Der Rest der salzsauren Lösung wurde dann stark konzentriert, mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf das salzsaure Toluylendiamin als helles Krystallpulver ausfiel. Bei den folgenden Versuchen erhielt ich durch Konzentrieren der Reduktionsflüssigkeit über freier Flamme das salzsaure Salz in Ausbeuten von 65,5—69,5 % der Theorie. Aus der Mutterlauge, die ganz

---

[1]) Ruhemann, B. 14. 2656.

schwarz und schmierig geworden war, konnte nichts weiter gewonnen werden.

Zwecks Analyse löste ich nun einen Teil der Krystalle in Alkohol und fällte sie wieder mit Äther, wodurch sie fast weiss wurden. Eine Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

angewandte Substanz:	0,2048 g	Cl Thorie:	36,41 %.
gefunden Ag Cl:	0,2978 g	gefunden:	35,99 %.

Zum qualitativen Nachweis des Toluylendiamins habe ich noch folgende bekannte Reaktion [1]) versucht: Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Toluylendiamin auf 30—40°, so tritt eine intensive Blaufärbung auf, die durch die Bildung von Toluylenblau verursacht wird. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur geht die blaue Farbe in eine rote (Toluylenrot) über.

Weitere Versuche bezogen sich auf die Reduktion von Dinitrotoluol in schwefelsaurer Lösung.

Versuchsanordnung.

Kathodenräume:	10 g Dinitrotoluol, 150 ccm Alkohol, 38 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,1).
Kathode:	Bleiplatte O = 2 qdm.
Anodenraum:	Schwefelsäure — Bleistreifen.
	Theoretische Stromzufuhr zum Diamin 1056 A.-M.

[1]) Witt, B. 12. 933. 937.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten	Bemerkungen
8	0	21		Bei höherer Temperatur elektrolysiert.
	5	25	115	
	20	26	382	Elektrolyt erst hell, dann violettrot.
	30	24	250	
	35	21	112	
	0	12		
	10	12	120	
6	0	7		Kräftige Wasserstoffentwicklung.
	15	7	105	
			1084	

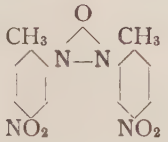
Im Verlauf der Elektrolyse hat sich im Kathodenraum ein gelbliches Produkt abgesetzt in der Menge von 0,5 g.

Nach dem Filtrieren wurde die Lösung von Alkohol befreit, über freier Flamme in einem Rundkolben — um möglichst den Zutritt der Luft zu vermeiden — stark konzentriert und über Nacht in einer Krystallisierschale im Eisschrank stehen lassen. Es schied sich das Toluylendiaminsulfat in rötlichen, unter dem Mikroskop deutlich zu erkennenden Krystallen ab. Aus der Mutterlauge konnte durch weiteres Eindampfen nichts mehr gewonnen werden.

Das während der Elektrolyse ausgefallene Produkt wurde nun näher untersucht.

Man hätte es für ein Sulfat halten können, allein die Reaktion bestätigte dies nicht. Es ist in Alkohol und Aether nur schwer, in Aceton und Benzol leichter löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht auf es ein; dagegen löst es sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure

mit gelber Farbe, die bei einigem Erwärmen in Dunkelrot übergeht. Giesst man dann die erkaltete Lösung in Wasser, so fällt ein brauner Körper aus, der in Natronlauge löslich ist. Dies spricht für die Anwesenheit eines Oxyazokörpers, entstanden aus dem Azoxyprodukt. Das Vorhandensein einer Amidogruppe in Letzterem ist unwahrscheinlich, da der Körper in verdünnten Säuren unlöslich ist und keine Isonitrilreaktion zeigt. Er könnte also folgender sein:



Dass die Azoxygruppe in ortho- und nicht in para-Stellung zur Methylgruppe sich befindet, beweist die Umlagerungsfähigkeit in konzentrierter Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt dieses Azoxykörpers liegt nach den Angaben [1]) bei 145°, der des von mir erhaltenen Produktes bei 144—147°.

Ich versuchte nun zunächst, die Bildung dieses Körpers durch Anwendung einer grösseren Menge konzentrierterer Säure zu verhindern; allein es gelang mir nicht.

Wie zu erwarten war, ergaben weitere Versuche, bei denen die zur Bildung des o-Amido-p-Nitrotoluols nötige Strommenge eingeleitet wurde, wieder das Toluylendiamin — allerdings nur in geringer Ausbeute —, einen Teil des unveränderten Dinitrotoluols, im Durchschnitt 32—33% der angewandten Menge, und jenes schon erwähnte vermutliche Azoxyprodukt, dieses aber viel reichlicher, etwa 2—3 g, wie beim ersten Versuch in schwefelsaurer Lösung. Es scheint also bei fortschreitender Elektrolyse selbst weiter reduziert zu werden und wieder in Lösung zu gehen. Während der Reduktion hatte es sich

[1]) Petriew, B. 6. 557.

im ganzen Kathodenraum in gelben, körnigen Massen abgesetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Alkohol verdampft und das unveränderte Dinitrotoluol durch Eingiessen des Filtrates in kaltes Wasser wieder erhalten.

Eine zur Verbrennung nötige Probe krystallisierte ich aus Aceton um. Ergebnisse einer Verbrennungsanalyse:

0,1517 Substanz 0,2937 CO_2 0,0627 H_2O

C Theorie: 53,17 % | H Theorie: 3,8 %
gefunden: 52,81 % | gefunden: 4,59 %

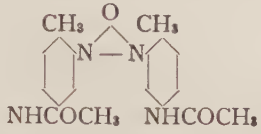
Um nun einen weiteren Anhaltspunkt für die Richtigkeit des Gefundenen zu haben, versuchte ich dieses pp-Dinitro-o-azoxytoluol zum pp-Diamido-o-azoxytoluol zu reduzieren, welches schon dargestellt und eingehend untersucht worden ist [1]).

Ich löste zu diesem Zweck eine grössere Probe in Aceton, setzte einige Tropfen verdünnter Salzsäure und etwas Zinkstaub zu und erhitzte 2—3 Minuten am Rückflusskühler zum Sieden, wobei die gelbbraune Farbe der Lösung etwas verschwindet. Dann wurde abfiltriert und das in Lösung gegangene Zink mit Natriumcarbonat ausgefällt, der Niederschlag nach dem Absaugen mit heissem Wasser ausgezogen, um eventuell mitgefällte Base zu lösen, und der Auszug samt dem Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Abdampfen des Acetons auf dem Wasserbad versetzte ich die eingeengte dunkelrote Lösung tropfenweise mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. Es fiel dabei ein rötlich-braunes Produkt aus, dessen Schmelzpunkt bei 146—149° lag; der des pp-Diamidazoxytoluols ist zu 148° angegeben. Es ist in Säuren mit violetter Farbe löslich und gibt beim Diazotieren eine rotbraune Färbung.

---

[1]) B. 11. 1452. Buckney. Elbs-Schwarz, I. f. pr. Chem, 63. 562.

Um aber einen sicheren Beleg dafür zu haben, dass es sich thatsächlich um das Diamidoazoxytoluol handelt, wurde die geringe Menge desselben mit wenigen Tropfen Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenem Natriumacetat versetzt und gelinde erwärmt; auf Zusatz von Wasser fiel das Diacetylprodukt als gelblich gefärbter Körper aus vom Schmelzpunkt 304—306°. Das reine Diacetylderivat schmilzt nach Green u. Lawson[1]) gegen 307°.



Der Beweis für gebildetes Diamin und weiter für pp-Dinitroazoxytoluol wäre hiermit erbracht.

Dass die Reduktion in saurer Lösung neben Amin auch Azoxykörper ergeben hat, ist auffällig, lässt sich aber vielleicht folgendermassen erklären:

Das in der Nähe der Kathode befindliche Dinitrotoluol wird zum Toluylendiamin reduziert, welches sofort das schwefelsaure Salz bildet. Es verarmt infolgedessen die Lösung bei der Kathode an Schwefelsäure, was so weit gehen kann, dass sie schliesslich vielleicht neutral wird. In diesem Fall ist die Bedingung für die Bildung von Azoxykörper gegeben. Die Reduktion des Arylhydroxylamins zu Amin erfolgt nämlich dann langsamer als die Umsetzung zwischen vorhandenem Nitrosoderivat mit Arylhydroxylamin.

Dass Mononitrokörper unter geeigneten Bedingungen in saurer Lösung neben Amin auch Azoxy- und Hydrazokörper liefern können, ist ja bekannt[2]); aber für Polynitrokörper ist vorliegender Fall der erste in seiner Art.

---

[1]) Beilst. IV. 1339. Chem. Soc. 59. 1016.

[2]) Häusermann, Chem. Ztg. 17, 129. Elbs, Z. f. El.-Chem. II. 474.

Schluss.

Fasst man die gefundenen Ergebnisse noch einmal zusammen, so zeigt sich Folgendes:

Unter den angegebenen Bedingungen gelingt es vorerst nicht, die Nitrogruppen in Polynitrokörpern der Reihe nach in Amidogruppen überzuführen. Pikrinsäure und 2. 4.-Dinitrophenol ergeben allerdings in ganz geringen Mengen Pikraminsäure resp. o-Amido-p-Nitrophenol. Aber im Grossen und Ganzen vollzieht sich wohl die Reduktion gleichzeitig an mehreren Nitrogruppen, sodass ein Teil des Ausgangsproduktes immer unangegriffen bleibt. Hierbei liefert die Pikrinsäure in der Hauptsache vielleicht Hydroxylaminabkömmlinge; Dinitrophenol,- -benzol und -toluol dagegen führen in leidlicher Ausbeute zu den entsprechenden Diaminen, resp. deren Salzen, sowohl in schwefelsaurer Lösung unter Anwendung von Bleikathoden als auch nach dem Böhringer'schen Verfahren. Gleichzeitig entsteht bei Dinitrotoluol in schwefelsaurer Lösung pp-Dinitroazoxytoluol in fassbarer Menge. o- u. p-Nitrophenol, die ja eigentlich nicht in den Rahmen dieser Arbeit passen, aber doch des Vergleichs halber auch untersucht wurden, reduzieren sich sehr gut in schwefelsaurer Lösung zu den Aminen.

Von den rein chemisch wirkenden Reduktionsmitteln wurden das Schwefelnatrium und Natriumhydrosulfid als nicht geeignet befunden, das Schwefelammonium zu ersetzen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. K. Elbs im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Weyprecht, wurde am 15. Oktober 1879 zu Michelstadt geboren. Von Ostern 1886 bis Ostern 1896 besuchte ich die dortige Realschule und darauf das Realgymnasium zu Darmstadt, das ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Alsdann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Freiburg i. Br., der Technischen Hochschule zu Darmstadt und der Universität Berlin. Im Herbst 1900 bezog ich die Universität Giessen, wo ich mich im physikalisch-chemischen Institut nach den vorbereitenden Studien dieser Arbeit zuwandte.